

## ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ZR-1%NB К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

М. Р. Ромбаева, Д. В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, 634050

E-mail: [mrr2@tpu.ru](mailto:mrr2@tpu.ru)

Основным материалом оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) водо-водяных реакторов является циркониевый сплав с добавкой 1% ниобия (Zr-1%Nb). Для защиты ТВЭЛов от высокотемпературного окисления предлагается использовать хромовые покрытия [1, 2]. В настоящей работе методом магнетронного распыления «горячей» мишени и с помощью дуального магнетрона на подложках из Zr-1%Nb были сформированы хромовые покрытия, стойкие к высокотемпературному окислению. Цель исследования заключается в установлении роли конструкции магнетронного диода в формировании хромовых покрытий, стойких к высокотемпературному окислению.

Осаждение хромовых покрытий на подложки из Zr-1%Nb 20×20 мм<sup>2</sup> и толщиной 2 мм проводилось на установке плазменного осаждения, оборудованной дисковыми магнетронными диодами, ионным источником, системой подачи рабочих газов (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). В установке был реализован планетарный механизм вращения подложек. Рабочее давление Ar в процессе осаждения составляло 0,2 Па. Перед напылением пленок поверхность подложек обрабатывалась в течение 15 минут ионным пучком источника с замкнутым дрейфом электронов (ООО «Прикладная электроника», Россия) при напряжении 2,5 кВ и токе 35 мА. Для удаления загрязнений и окислов с поверхности мишеней проводилось их предварительное распыление в течение двух минут. Было получено 4 образца, параметры их осаждения представлены в таб. 1.

Таб 1. Режимы осаждения плёнок Cr на Zr-1%Nb

№	Тип мишени	Q, Вт/см <sup>2</sup>	t, мин	h, мкм
Cr-1	Магнетрон с «горячей» мишенью	29,9	25	1,8
Cr-2		33,0		3,1
Cr-3		37,7		4,5
Cr-4	Дуальный магнетрон	31,4	128	3,1
Примечание: Q – плотность мощности разряда; t – время осаждения; h – толщина плёнки.				

При нанесении хромовых покрытий на подложки из циркония дополнительно в камеру были установлены образцы-свидетели (подложки из кремния). С помощью сканирующей электронной микроскопии (Philips 515, Нидерланды) была исследована микроструктура полученных покрытий и уточнены данные по толщине покрытий.

Анализ полученных изображений показывает, что хромовые покрытия, полученные методом распыления «горячей» мишени, имеют столбчатую микроструктуру, которая становится менее выраженной при увеличении мощности разряда ввиду более быстрого роста температуры подложки. Такая тенденция характерна для микроструктуры зоны II, согласно модели структурных зон (SZM) [3]. Данная зона характеризуется усилением диффузии адатомов, что приводит к формированию столбчатой микроструктуры с существенно меньшим числом дефектов, большей однородностью и упорядоченностью. При использовании

дуального магнетрона с мощностью 4 кВт получены покрытия с плотной и однородной микроструктурой, поскольку низкие скорости осаждения и большая энергия в расчете на один атом обеспечивают интенсивную поверхностную диффузию конденсирующихся атомов на подложке.

Для испытания хромовых покрытий на высокотемпературное окисление образцы циркония с защитными покрытиями из хрома помещались в атмосферную термокамеру, нагретую до 500°C. После этого осуществлялся нагрев со скоростью ~0,4°/с до 1100°C и выдержка образцов в течение 20 мин. После испытаний камера открывалась и образцы охлаждались естественным образом.

Данные спектromетрии тлеющего разряда, полученные с помощью прибора GD-Profilер-2 («Horiba Ltd.», Япония) после выдержки образцов в высокотемпературной печи, показали, что кислород проник в цирконий на глубину ~30 мкм в образце Cr-1. В остальных образцах кислород содержится в незначительных количествах на глубине 1-3 мкм, при этом его основная доля находится в покрытии, а в подложке – на уровне фонового сигнала спектрометра. Из данных рентгеновской спектроскопии (Shimadzu XRD-7000S, Япония) следует, что после окисления состав образцов представлен в основном фазами хрома (11,6-31,9 об.%) и его оксида (52,7-84,8 об.%). Образец Cr-1 с наименьшей толщиной хромового покрытия оказался наиболее всего подвержен высокотемпературному окислению, только в его составе был обнаружен стехиометричный оксид циркония  $ZrO_2$  (11,1 об.%), в остальных образцах обнаружена только фаза циркония с растворённым кислородом  $Zr_3O$  (0,4-9,8 об.%). Для образца, полученного помощью дуальной MPC, общее содержание фазы  $ZrO_x$  в плёнке составляет 0,4 об.% и является наименьшим среди всех образцов.

Таким образом, образцы, полученные в плазме дуальной MPC, являются более стойкими к окислению, нежели образцы с покрытиями, имеющими столбчатую микроструктуру, полученные при распылении «горячей» мишени. При анализе рабочих параметров напылительных систем было обнаружено, что магнетрон с «горячей» мишенью имеет производительность в 3-7 раз больше в сравнении с магнетронами, где реализовано только распыление мишени. Энергия, поступающая на подложку, в расчёте на 1 осажденный атом (4,9-8,1 эВ/ат.) существенно меньше при распылении «горячей» мишени, чем при использовании дуальной MPC (31,4 эВ/ат.).

Исследования выполнены за счёт средств гранта РФ (проект 15-19-00026).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петельгузов И.А. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление циркония и его сплавов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2012. – Т. 78. – № 2. – С. 114-119.
2. Селезнева Л.В. и др. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2008. – № 2. – С. 108-111.
3. Мовчан, Б.А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин // Физика металлов и материаловедение. – 1969. – Т. 28. – № 4. – С. 23-30.